

Влияние примесных атомов и молекул водорода на атомную структуру палладиевых наноконтактов

© К.М. Цысарь, Д.И. Бажанов, А.М. Салецкий, V.S. Stepanyuk*, W. Hergert**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

* Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
Halle, Germany

** Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität,
Halle-Wittenberg, Halle, Germany

E-mail: smelova_k_m@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2009 г.
В окончательной редакции 17 июля 2009 г.)

Методом компьютерного моделирования проведено исследование взаимодействия примесных атомов и молекул водорода с палладиевыми наноконтактами и его влияния на атомную структуру и прочность наноконтактов. Установлено, что при сорбции атомов и молекул водорода в цепи наноконтакта происходит увеличение удельной энергии связи между ближайшими к водороду атомами палладия, что приводит к повышению прочности палладиевого наноконтакта. Анализ электронной структуры палладиевого наноконтакта в присутствии молекулы водорода показал, что в результате сильного взаимодействия молекулы с контактом может произойти ее диссоциация за счет гибридизации *s*- и *d*-орбиталей палладия и *s*-орбиталей атомов водорода при сорбции в цепь наноконтакта.

1. Введение

Уникальные физические свойства наноструктур, такие как магнетизм, квантовая проводимость, высокая адсорбционная способность, привлекают к их изучению большое количество научных групп во всем мире. Особый интерес представляет изучение свойств одномерных наноструктур — наноконтактов и нанопроводов. Эти структуры спонтанно образуются при работе сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) между зондом микроскопа и исследуемой поверхностью, а также в местах разрывов цельных кристаллических массивов [1–3]. Одним из уникальных свойств одномерных наноструктур является квантовая электронная проводимость даже при комнатных температурах. При этом ток через такие структуры может переноситься всего лишь одним электроном [4–8]. Изучение электронных свойств одномерных наноструктур занимает важное место в современных научных исследованиях [9–13]. Экспериментальные данные подтверждают предсказанный теорией квантовый характер проводимости наноконтактов [3]: проводимость принимает целочисленные значения, кратные кванту проводимости $G_0 = 2e^2/h$, где e — заряд электрона, h — постоянная Планка. Однако существует ряд работ, в которых наблюдаются отклонения проводимости от целочисленных значений [13,14]. Данное явление объясняется возможным взаимодействием с примесными атомами и молекулами, которые всегда могут в небольшом количестве присутствовать в эксперименте [15,16]. Эти примеси при взаимодействии с наноструктурами могут оказывать на них значительное воздействие, изменяя их атомную и соответственно электронную структу-

ру и, как результат, их физические свойства [17–20]. В таком случае присутствие примесей может привести как к разрушению, так и к стабилизации структуры, т.е. увеличению ее прочности [19]. Таким образом, изучение влияния примесных атомов и молекул на свойства наноструктур является наиболее важной проблемой физики и химии низкоразмерных систем. В последние годы внимание многих научных групп приковано к теоретическим и экспериментальным исследованиям влияния примесей на палладиевые, золотые, серебряные, платиновые наноконтакты и нанопровода [3,17–20].

Изучение свойств атомной и электронной структуры палладиевых наноконтактов было связано с экспериментальной работой Матсуды и Кизуки, в которой они впервые получили стабильный палладиевый нанокontakt при комнатной температуре с помощью СТМ [3]. Также в этой работе было обнаружено, что контакты палладия обладают квантовой туннельной проводимостью. Впоследствии во многих теоретических работах были подробно исследованы атомная структура и электронные свойства палладиевых одномерных систем, приведены результаты изучения проводимости палладиевых наноконтактов [5,6,15], а также исследованы их магнитные свойства [12,21–23]. Однако в этих работах исследовались свойства одномерных структур палладия в отсутствие примесей. В то же время экспериментально установлено, что рост и формирование наноструктур всегда происходит в присутствии примесных атомов и молекул легких газов, которые могут оказывать значительное воздействие на исследуемые наноструктуры и сильно изменять их атомные и электронные свойства.

В настоящей работе исследуется влияние примесей атомарного и молекулярного водорода на атомную структуру и электронные свойства наноконтактов палладия. Выбор атомов водорода в качестве примеси обусловлен высоким сродством палладия к водороду, а также присутствием водорода во многих экспериментах по формированию наноструктур и изучению их свойств. Именно водород с наибольшей вероятностью вступает во взаимодействие с наноструктурами палладия в процессе их образования и роста.

2. Метод

Проведенные в работе расчеты выполнены методом *ab initio* молекулярной динамики, который реализован в программном комплексе Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [24,25]. В основе метода использована теория функционала электронной плотности Томаса–Ферми, в которой самосогласованно решается система уравнений Кона–Шэма в базисе плоских волн [25]. Теория Томаса–Ферми позволяет свести решение многочастичной задачи к решению одночастичной задачи в некотором эффективном потенциале относительно одной переменной — электронной плотности системы, через которую в дальнейшем вычисляется энергия системы. Для определения точного значения полной энергии системы проводилось интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке k -точек $4 \times 4 \times 1$, построенной по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [26]. Во всех расчетах, представленных в настоящей работе, предельное количество плоских волн в базисе задавалось энергией обрыва 250 eV. Интегрирование через зону Бриллюэна выполнено с помощью метода тетраэдров с коррекцией Блехла [27].

Вычисления выполнены с использованием приближения обобщенных градиентов [28] для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и PAW (Projector Augmented-Wave)-метода [29]. Релаксация атомной структуры системы в настоящей работе проводилась до значений сил, действующих на атомы, $0.01 \text{ eV}/\text{Å}^2$ и до изменения полной энергии системы 0.001 eV . Релаксация выполнена с помощью алгоритма Ньютона с использованием теоремы Хельмана–Фейнмана о вычислении сил, действующих на атомы в системе.

Для моделирования структуры нанопроводов и наноконтактов использовались специальные периодические сверхрешетки, построение которых проводилось по следующей схеме: вдоль всех трех базисных направлений элементарной ячейки накладываются граничные условия Борна–Кармана, и, таким образом, атомы ячейки взаимодействовали со своими образами, заполняющими окружающее пространство.

Для изучения свойств палладиевых наноконтактов нами была использована структура контакта, полученная

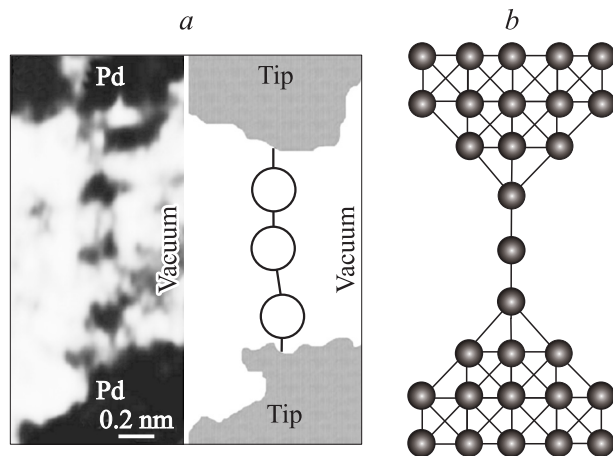


Рис. 1. Модель палладиевого наноконтакта. *a* — наноконтакт палладия, полученный в работе Матсуды и Кизуки [3], *b* — модель наноконтакта палладия, использованная для расчетов.

Матсудой и Кизукой в их экспериментальной работе [3]. Наноконтакт моделировался как тетрагональная периодическая суперъячейка с трехатомной цепочкой атомов Pd (вдоль оси Z), расположенной в вакууме между двумя палладиевыми электродами [12]. Электроды моделировались как поверхность (001) ГЦК Pd (рис. 1). Размер ячейки выбирался таким, чтобы цепочка атомов не взаимодействовала со своим образом при трансляции $\sim 10 \text{ Å}$.

3. Результаты и обсуждение

Первоначально было исследовано влияние водорода на атомную и электронную структуру идеальных одномерных палладиевых нанопроводов, которые являются упрощенной моделью наноконтакта, позволяющей изучить только межатомные взаимодействия внутри цепи провода.

Палладиевый нанопровод в наших расчетах моделировался с помощью периодической суперъячейки с пятиатомной цепочкой палладия, расположенной вдоль оси Z (рис. 2, *a*). При этом размер ячейки в направлениях OY и OX выбирался достаточно большим ($\sim 10 \text{ Å}$), чтобы провод не взаимодействовал со своими образами при трансляции. В работе рассмотрено три возможных положения сорбции атома водорода вблизи нанопровода (рис. 2): положение водорода сбоку от атома палладия — „линейная“ конфигурация (рис. 2, *b*); положение атома водорода вблизи цепи нанопровода — конфигурация „треугольник“ (рис. 2, *c*); положение атома водорода в цепи нанопровода (рис. 2, *d*). Расчеты показали, что энергетически наиболее выгодна сорбция атома водорода вблизи цепи (конфигурация „треугольник“), выигрыш в полной энергии составляет $\sim 0.3 \text{ eV}$ относительно двух других рассмотренных конфигураций. В силу того,

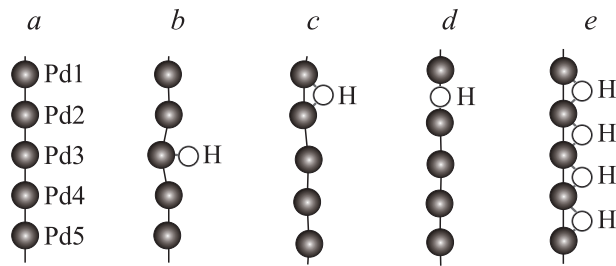


Рис. 2. Возможные конфигурации палладиевого нанопровода в водородной атмосфере. *a* — чистый Pd-нанопровод, *b* — „линейная“ конфигурация, *c* — „треугольная“ конфигурация, *d* — конфигурация „в цепи“, *e* — конфигурация „зигзаг“. Темные шары — атомы Pd, светлые — атомы H.

что палладий имеет высокое сродство к водороду и может образовывать с ним гидрид PdH, мы рассмотрели дополнительно еще одну конфигурацию, когда палладиевый нанопровод взаимодействует с большим числом атомов водорода. Поскольку установлено, что водороду энергетически выгодно находиться между атомами палладия сбоку от цепи провода, мы рассмотрели структуру, в которой на один атом палладия приходится один атом водорода, на примере конфигурации „зигзаг“ (рис. 2, *e*).

Далее в работе было проведено исследование стабильности палладиевых нанопроводов в присутствии примесных атомов водорода. С этой целью нами были сделаны теоретические расчеты энергий связи атомов палладия в нанопроводах как в отсутствие, так и в присутствии примесей водорода. Энергия связи между атомами Pd в беспримесном идеальном нанопроводе рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{coh}}^{\text{pure}} = (E_{\text{tot}}^{\text{pure}} - N_{\text{Pd}} E_{\text{isol}}^{\text{Pd}}) / N_{\text{Pd}}, \quad (1)$$

где N_{Pd} — число атомов Pd в системе (в нашем случае $N_{\text{Pd}} = 5$), $E_{\text{isol}}^{\text{Pd}}$ — энергия изолированного атома Pd, $E_{\text{tot}}^{\text{pure}}$ — полная энергия системы.

Поскольку наши расчеты показали, что водород при сорбции занимает положение сбоку от цепи, мы провели расчеты энергий связи только для конфигурации „треугольник“ для случая сорбции одного атома водорода в систему и конфигурации „зигзаг“. Анализ электронной структуры показал, что в конфигурации „треугольник“ в результате сильного взаимодействия атома водорода и ближайших к нему атомов палладия (Pd1, Pd2) (рис. 2, *c*) их электронная структура изменяется. В итоге кроме $s-d_{z^2}$ -зонной гибридизации между атомами палладия в проводе [10,12] появляется новая гибридная зона, состоящая из d_{z^2} - и $(d_{x^2} + d_{xy})$ -состояний атомов палладия Pd1 и Pd2 и s -состояния атома водорода. В результате симметрия сил связи между атомами палладия в структуре нанопровода нарушается. Поэтому для расчета удельной энергии связи $E_{\text{coh}}^{\text{Pd-Pd}}$ между ближайшими к водороду атомами Pd1 и Pd2 в работе

используется формула

$$E_{\text{coh}}^{\text{Pd-Pd}} = \left(E_{\text{coh}}^{\text{pure}} + \frac{\Delta E_{\text{coh}}^{\text{Pd-H}}}{2} \right), \quad (2)$$

где $\Delta E_{\text{coh}}^{\text{Pd-H}}$ — энергия связи атома Pd и атома H

$$\Delta E_{\text{coh}}^{\text{Pd-H}} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{pure}} - E_{\text{isol}}^{\text{H}}) / 2, \quad (3)$$

$E_{\text{isol}}^{\text{H}}$ — энергия изолированного атома водорода, E_{tot} — полная энергия нанопровода с примесным атомом водорода.

В конфигурации „треугольник“ удельная энергия связи атомов палладия (Pd1, Pd2), ближайших к атому водорода, увеличивается более чем на 0.5 eV по сравнению с беспримесной конфигурацией, для которой величина удельной энергии связи составляет $E_{\text{coh}}^{\text{pure}} = 1.3 \text{ eV}$ в состоянии равновесия нанопровода (рис. 3, *a*). Для остальных атомов палладия Pd3, Pd4, Pd5, удаленных от водорода (рис. 2, *c*), энергия связи практически не отличается от энергии связи атомов Pd в беспримесном

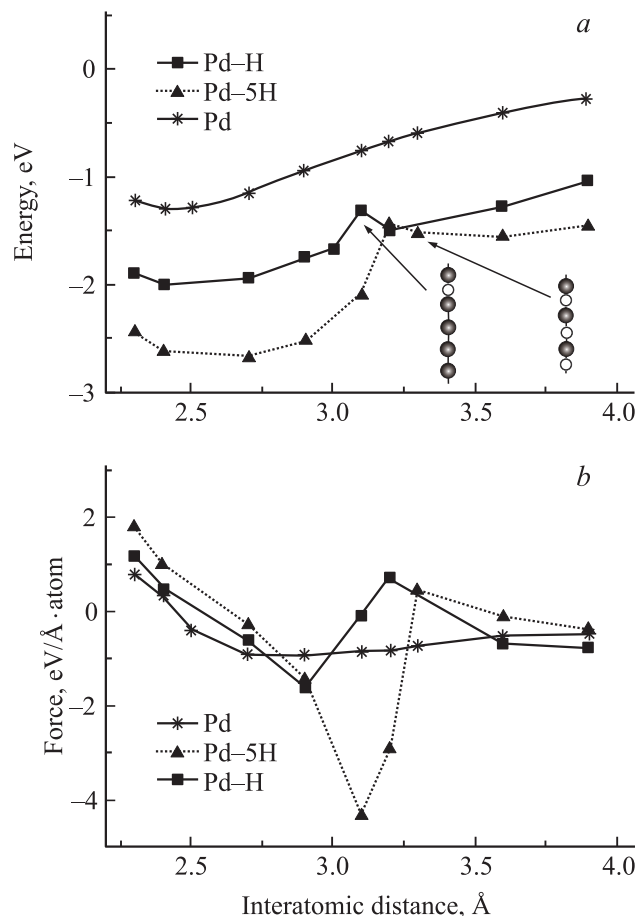


Рис. 3. Зависимости энергии связи (на атом) (*a*) и проекций сил (на атом) на ось, параллельную цепи нанопровода (*b*), от межатомного расстояния. Pd — палладиевый нанопровод без примеси, Pd-H — палладиевый нанопровод с одним атомом водорода (конфигурация „треугольник“), Pd-5H — нанопровод с пятью атомами водорода (конфигурация „зигзаг“).

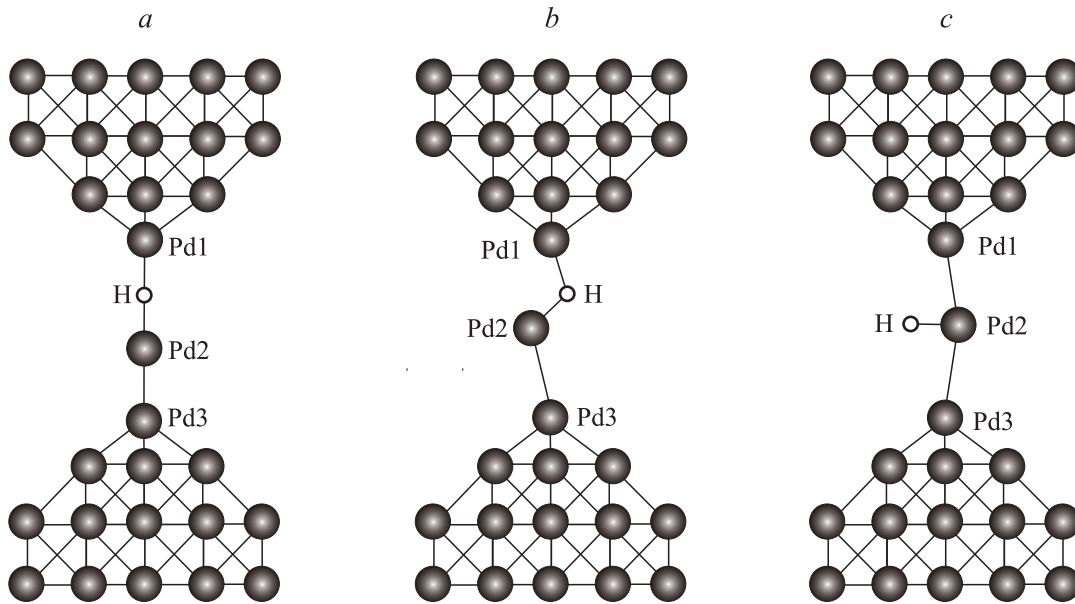


Рис. 4. Возможные положения водорода в цепи палладиевого наноконтакта. *a* — „в цепи“, *b* — „зигзаг“, *c* — „линейная“ конфигурация. Темные шары — атомы Pd, светлые — атомы H.

проводе вследствие слабого взаимодействия этих атомов с водородом.

Далее было проведено исследование электронной структуры палладиевого нанопровода при сорбции в его структуру нескольких атомов водорода на примере конфигурации „зигзаг“. Расчеты показали, что взаимодействия между атомами палладия в проводе для данной конфигурации одинаковы. Поэтому расчет удельной энергии связи на атом для данной конфигурации проводился по формуле

$$E_{\text{coh}}^{\text{Pd-Pd}} = (E_{\text{coh}}^{\text{pure}} + E_{\text{coh}}^{\text{Pd-H}}), \quad (4)$$

$$E_{\text{coh}}^{\text{Pd-H}} = \frac{(E_{\text{tot}} - N_{\text{Pd}}E_{\text{coh}}^{\text{pure}} - N_{\text{H}}E_{\text{isol}}^{\text{H}} - N_{\text{Pd}}E_{\text{isol}}^{\text{Pd}})}{2 \times N_{\text{Pd}}}, \quad (5)$$

где N_{H} — число атомов водорода (в нашем случае $N_{\text{H}} = 5$).

В результате проведенных расчетов установлено, что в конфигурации „зигзаг“ удельная энергия связи атомов палладия увеличивается более чем на 1 eV для каждого атома нанопровода. С другой стороны, расчеты показали, что в присутствии примеси водорода также увеличивается равновесное межатомное расстояние между атомами палладия в проводе по сравнению с беспримесным палладиевым нанопроводом. Так, равновесное расстояние между атомами палладия в конфигурации „треугольник“ возрастает до 2.5 Å, а в конфигурации „зигзаг“ межатомное расстояние увеличивается до 2.7 Å, тогда как ранее для идеального одномерного палладиевого провода нами было получено значение 2.43 Å [12]. Таким образом, присутствие атома водорода стабилизирует нанопровод при больших расстояниях между атомами

палладия. На рис. 3, *b* представлена зависимость сил, приходящихся на один атом палладия, спроецированных на ось, параллельную цепи нанопровода, от межатомного расстояния. Максимум на графике соответствует началу уменьшения энергии межатомного взаимодействия в палладиевом нанопровode. Из графика видно, что при увеличении в системе числа примесных атомов водорода H (на примере конфигурации „зигзаг“) пик смещается вправо в область больших значений межатомных расстояний (рис. 3, *b*).

Расчеты показали, что при сорбции атома водорода внутри цепи палладиевого нанопровода его линейная геометрия нарушается (рис. 2, *b, c*). Однако при растяжении нанопровода до межатомных расстояний, больших 2.8 Å, водород встраивается внутрь провода; в результате палладиевый провод вновь принимает идеальную линейную геометрию. Наши расчеты для конфигураций „треугольник“ и „зигзаг“ показали, что при данном переходе происходит изменение удельной энергии связи и сил в системе, которое можно объяснить сопутствующим изменением электронной конфигурации. Из рис. 3, *a* видно, что в палладиевом проводе с примесными атомами водорода при расстоянии между атомами Pd, большем 2.8 Å, наблюдается изменение характера зависимости удельной энергии связи от межатомного расстояния для обеих рассмотренных конфигураций. Данное изменение отражается на зависимости сил, действующих на атом в системе (рис. 3, *b*). При встраивании водорода в структуру нанопровода на графике сил наблюдается скачок (рис. 3, *b*). Таким образом, в системе нанопровода с примесным водородом наблюдается структурный переход, связанный с изменением положения сорбции атома водорода в палладиевом нано-

Таблица 1. Характерные межатомные расстояния в палладиевом наноконтакте в присутствии атомов водорода

Расстояние между электродами, Å	Межатомное расстояние Pd2–H, Å		Межатомное расстояние Pd1–H, Å	
	Конфигурация		Конфигурация	
	„Зигзаг“	Атом H в цепи наноконтакта	„Зигзаг“	Атом H в цепи наноконтакта
8.43	1.63	1.60	1.80	1.60
8.93	1.65	1.64	1.79	1.65
9.43	1.68	1.69	1.77	1.70
9.70	1.64	1.70	1.79	1.73

проводе и, как результат, с изменением взаимодействия между атомами.

Следующим шагом было исследование влияния водорода на атомную структуру палладиевых наноконтактов. Как и в случае с одномерным палладиевым нанопроводом, для изучения влияния примесных атомов на структуру наноконтакта нами было исследовано несколько возможных положений атома водорода относительно цепи наноконтакта: а) положение атома водорода в цепи палладиевого наноконтакта (рис. 4, *a*); б) положение водорода между атомами палладия сбоку от цепи наноконтакта — конфигурация „зигзаг“ (рис. 4, *b*); в) положение водорода вблизи цепи палладиевого наноконтакта — „линейная“ конфигурация (рис. 4, *c*).

Расчеты показали, что атому водорода энергетически выгодно располагаться вблизи цепи (конфигурация „зигзаг“). Разница в средней энергии связи, приходящейся на атом в системе, составляет примерно ~ 0.2 eV относительно всех остальных рассмотренных конфигураций. При сорбции атома водорода атомная структура наноконтакта сильно изменяется, цепь наноконтакта перестает быть линейной. Центральный атом цепи контакта смещается на 0.65 Å относительно своего первоначального положения внутри цепи. Расстояние между атомами Pd и H в „линейной“ конфигурации составляет 1.55 Å. Интересно отметить, что такая же величина была получена при расчете равновесного межатомного расстояния в свободном димере палладия и водорода. Для конфигурации „зигзаг“ (рис. 4, *b*) и для ситуации, когда атом водорода располагается внутри цепи наноконтакта (рис. 4, *a*), аналогичные изменения межатомных расстояний представлены в табл. 1.

Далее нами была проведена серия расчетов по изучению влияния сорбированных атомов H на свойства палладиевого наноконтакта для различных расстояний между электродами. Расстояние между электродами варьировалось от 8 до 10 Å. Данные значения соответствуют границам существования палладиевого наноконтакта, установленным в работе Матсуды и Кизуки [3] и в нашей работе [12]. Было установлено, что при изменении расстояния между электродами в конфигурации „зигзаг“ (рис. 4, *b*) расстояния между атомами водорода и ближайшими к нему атомами палладия (Pd1, Pd2) (табл. 1) остаются неизменными. Изменяется только расстояние

между центральным и крайним атомами палладия Pd2 и Pd3 (рис. 4, *b*). Следовательно, можно ожидать, что при дальнейшем растяжении палладиевого наноконтакта в присутствии примеси водорода очень мала вероятность разрыва наноконтакта на месте связи Pd–H, разрыв возможен только на связи Pd–Pd, т.е. между атомами палладия.

Нами были проведены расчеты средней энергии связи атомов в цепи палладиевого наноконтакта с одним примесным атомом водорода по формуле

$$E_{\text{coh}}^{NC} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{electr}} - E_{\text{isol}}^H - N_{\text{Pd}}E_{\text{isol}}^{\text{Pd}})/N, \quad (6)$$

где E_{electr} — энергия электродов, N_{Pd} — число атомов палладия в цепи наноконтакта (в нашей работе $N_{\text{Pd}} = 3$), а $N = N_{\text{Pd}} + N_{\text{H}} = 4$. Расчеты средней энергии связи показали, что аналогично случаю одномерного палладиевого нанопровода водород стабилизирует структуру наноконтакта. Средняя энергия связи на атом увеличивается на величину порядка $\Delta E_{\text{coh}}^{NC} \sim 0.1 \text{ eV}$ в сравнении со значением средней энергии связи на атом в беспримесном наноконтакте палладия ($E_{\text{pure}}^{NC} = 2.78 \text{ eV}$), которая рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{pure}}^{NC} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{electr}} - N_{\text{Pd}}E_{\text{isol}}^{\text{Pd}})/N. \quad (7)$$

Поскольку в экспериментах по формированию наноконтактов всегда присутствуют не только примесные атомы водорода H, но и молекулы водорода H₂, далее нами было исследовано взаимодействие палладиевого наноконтакта с молекулой водорода. В этих исследованиях использовалась модель наноконтакта с расстоянием между палладиевыми электродами 9.7 Å, которое соответствует моменту начала разрыва контакта [3]. Поэтому данное расстояние было выбрано нами для демонстрации влияния водорода на прочность наноконтакта палладия. В результате проведенных нами исследований взаимодействия H₂ с атомами палладия в цепи наноконтакта было обнаружено, что из-за сильного перекрытия *s*- и *d*-атомных орбиталей атомов палладия и *s*-орбиталей атомов водорода молекула H₂ может диссоциировать вблизи цепи наноконтакта. Расчеты показали, что диссоциация молекулы водорода происходит только при определенных положениях сорбции молекулы относительно

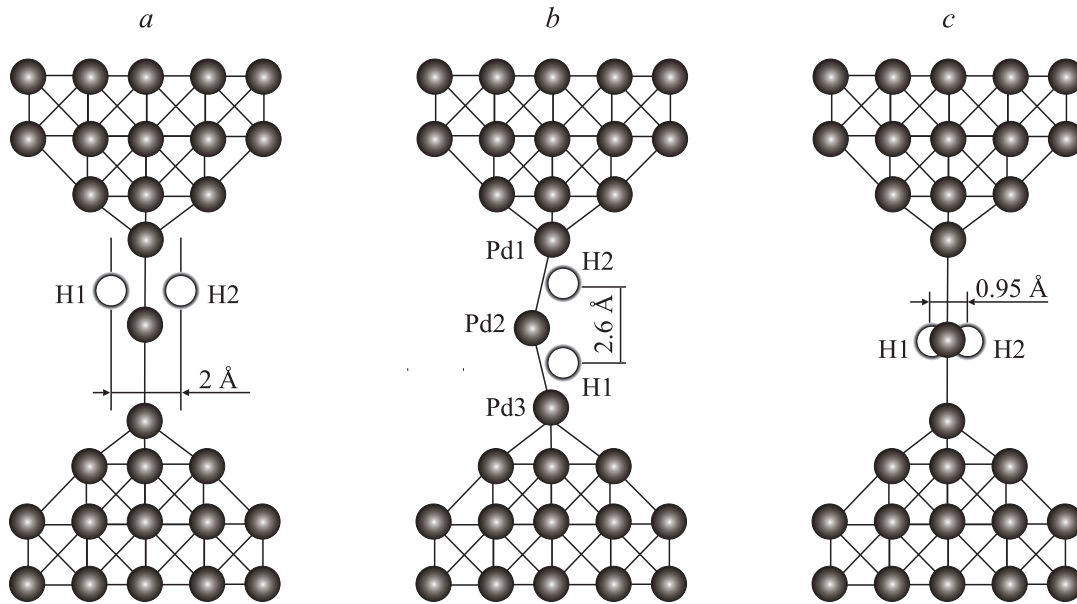


Рис. 5. Возможные положения молекулы водорода относительно цепи палладиевого наноконтакта. *a, b* — молекула H_2 в одной плоскости с цепью наноконтакта, *c* — молекула H_2 в плоскости, параллельной цепи наноконтакта. Светлые шары — атомы H, темные — атомы Pd.

цепи наноконтакта. В том случае, если молекула водорода встраивается в цепь контакта перпендикулярно ей или располагается вдоль цепи наноконтакта, оставаясь с ним в одной плоскости, она диссоциирует (рис. 5, *a, b*). Если молекула H_2 диссоциирует, исследуемая конфигурация сводится к ранее рассмотренному случаю взаимодействия палладиевого наноконтакта с двумя отдельными атомами водорода. Расчеты средней энергии связи E_1^{NC} атомов палладия в цепи наноконтакта в присутствии молекулы водорода проводились в случае ее диссоциации по формуле

$$E_1^{NC} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{electr}} - N_H E_{\text{isol}}^H - N_{\text{Pd}} E_{\text{isol}}^{\text{Pd}}) / N, \quad (8)$$

где $N_{\text{Pd}} = 3$, $N_H = 2$ — число атомов палладия и водорода в цепи наноконтакта, а $N = N_{\text{Pd}} + N_H = 5$. В случае диссоциации молекулы на наноконтакте средняя энергия связи увеличивается на 0.18 eV относительно беспримесной конфигурации E_{pure}^{NC} . Таким образом, взаимодействие наноконтакта с примесной молекулой водорода (даже при ее диссоциации на цепи наноконтакта) приводит к его стабилизации.

Далее аналогичным образом нами было проведено исследование поведения молекулы H_2 при ее положении сбоку от атома Pd в цепи наноконтакта в плоскости, параллельной плоскости наноконтакта (рис. 5, *c*). В результате было установлено, что при таком расположении

Таблица 2. Характерные межатомные расстояния (в Å) в беспримесном Pd-наноконтакте и в Pd-наноконтакте в присутствии молекулы H_2

Расстояние	Положение молекулы H_2			Без примеси
	Согласно рис. 5, <i>a</i>	Согласно рис. 5, <i>b</i>	Согласно рис. 5, <i>c</i>	
	$E_1^{NC} = 2.79 \text{ eV}$	$E_1^{NC} = 2.78 \text{ eV}$	$E_2^{NC} = 2.91 \text{ eV}$	
H–H	2.00	2.6	0.95	–
Pd1–H	1.76	1.77	2.75	–
Pd2–H	1.67	1.67	1.67	–
Pd3–H	–	1.77	2.75	–
Pd1–OZ	0	0.02	0	0
Pd2–OZ	0	–0.02	0	0
H–OZ	0	0.38	0.46	–
Pd1–Pd2	1.00	3.00	2.70	3.30
Pd2–Pd3	1.00	3.00	2.70	3.30
Pd1–поверхность электрода	2.75	2.72	2.70	1.87

молекулы относительно цепи она не диссоциирует на контакте. В этом случае расчет средней энергии связи E_2^{NC} проводился по формуле

$$E_2^{NC} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{electr}} - E_{\text{isol}}^{\text{H}_2} - N_{\text{Pd}} \cdot E_{\text{isol}}^{\text{Pd}}) / N_{\text{Pd}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{isol}}^{\text{H}_2}$ — энергия изолированной молекулы водорода. Расчеты показали, что присутствие молекулы водорода в структуре наноконтакта приводит к увеличению средней энергии связи на 0.3 eV относительно беспримесной конфигурации (табл. 2). Таким образом, присутствие молекулы водорода вблизи цепи наноконтакта также приводит в его стабилизации.

4. Заключение

Теоретические расчеты, представленные в настоящей работе, показали, что водород может встраиваться в структуру палладиевых нанопроводов и наноконтактов. В результате сорбции атома водорода в палладиевый нанопровод удельная энергия связи на атом увеличивается более чем на 0.5 eV. При сорбции атомарного водорода в структуру наноконтакта средняя энергия связи (в пересчете на атом цепи контакта) увеличивается на ~ 0.1 eV. При сорбции в цепь наноконтакта молекулы водорода H_2 средняя энергия связи увеличивается на ~ 0.3 eV по сравнению с беспримесной конфигурацией. Таким образом, в результате исследования, проведенного в настоящей работе, обнаружено, что при сорбции атомов и молекул водорода в одномерные палладиевые наноструктуры их стабильность возрастает. Кроме того, обнаружено, что молекула водорода при взаимодействии с атомами цепи наноконтакта может диссоциировать.

Список литературы

- [1] V. Rodrigues, J. Bettini, P.C. Silva, D. Ugarte. Phys. Rev. Lett. **91**, 096 801 (2003).
- [2] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi. Nature **395**, 780 (1998).
- [3] T. Matsuda, T. Kizuka. Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L 1337 (2006).
- [4] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Nature **433**, 47 (2005).
- [5] Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, R. Shimizu. Phys. Rev. Lett. **87**, 106 105 (2001); U. Landman, W.D. Luedtke, B.E. Salisburry, R.L. Whetten. Phys. Rev. Lett. **77**, 1362 (1996); V. Rodrigues, D. Ugarte. Phys. Rev. B **63**, 073 405 (2001).
- [6] R.H.M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R.C. Segers, J.M. van Ruitenbeek. Phys. Rev. Lett. **91**, 076 805 (2003).
- [7] V.M. Garcia-Suarez, A.R. Rocha, S.W. Bailey, C.J. Lambert, S. Sanvito, J. Ferrer. Phys. Rev. Lett. **95**, 256 804 (2005).
- [8] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, A.E. Kochetov, B. Johansson. Phys. Rev. B **72**, 193 413 (2005); A. Grigoriev, N.V. Skorodumova, S.I. Simak, G. Wendin, B. Johansson, R. Ahuja. Phys. Rev. Lett. **97**, 236 807 (2006).
- [9] T. Nautiyal, T.H. Rho, K.S. Kim. Phys. Rev. B **69**, 193 404 (2004).
- [10] M. Wierzbowska, A. Delin, E. Tosatti. Phys. Rev. B **72**, 035 439 (2005); A. Delin, E. Tosatti. Phys. Rev. B **68**, 144 434 (2003).
- [11] J. Fernández-Rossier, D. Jacob, C. Untiedt, J.J. Palacios. Phys. Rev. B **72**, 224 418 (2005).
- [12] K.M. Smelova, D.I. Bazhanov, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, A.M. Saletsky, P. Bruno. Phys. Rev. B **77**, 033 408 (2008).
- [13] V. Rodrigues, J. Bettini, A.R. Rocha, L.G.C. Rego, D. Ugarte. Phys. Rev. B **65**, 153 402 (2002).
- [14] P. Jetinek, R. Perez, J. Ortega, F. Flores. Phys. Rev. Lett. **96**, 046 803 (2006).
- [15] Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly. Phys. Rev. B **73**, 075 405 (2006).
- [16] T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama. Phys. Rev. Lett. **91**, 197 201 (2003).
- [17] Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly. Phys. Rev. Lett. **93**, 016802-1 (2004).
- [18] X. Wu, Q. Li, J. Yang. Phys. Rev. B **72**, 115 438 (2005).
- [19] Yuanhua Qi, Daren Guan, Yuansheng Jiang, Yujin Zheng, Chengbu Liu. Phys. Rev. Lett. **97**, 256 101 (2006).
- [20] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, A.E. Kochetov, B. Johansson. Phys. Rev. B **75**, 235 440 (2007).
- [21] A. Delin, E. Tosatti, R. Weht. Phys. Rev. Lett. **92**, 057 201 (2004); A. Delin, E. Tosatti. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 8061 (2004).
- [22] V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, A.M. Saletsky, P. Bruno, I. Mertig. Phys. Rev. B **70**, 195 420 (2004).
- [23] V.S. Stepanyuk, P. Bruno, A.L. Klavsyuk, A.N. Baranov, W. Hergert, A.M. Saletsky, I. Mertig. Phys. Rev. B **69**, 033 302 (2004).
- [24] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **48**, 13 115 (1993).
- [25] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [27] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **49**, 16 223 (1994).
- [28] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [29] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).